

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-328018  
(43)Date of publication of application : 13.12.1996

---

(51)Int.Cl. G02F 1/1339

---

(21)Application number : 07-153957 (71)Applicant : NATOKO PAINT KK  
(22)Date of filing : 26.05.1995 (72)Inventor : SHIRAISHI TAKESHI  
SAKAI MASAHITO  
OONO NAMIKO  
DOI MICHIO  
YAMAKADO NAGAHIKO  
HATA HIRONORI

---

## (54) SPACER FOR LIQUID CRYSTAL PANEL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve light transmission phenomenon by composing of a polymer particle having a long chain alkyl group present on the surface to control the orientation of a liquid crystal molecule surrounding a spacer.

CONSTITUTION: The spacer for liquid crystal panel composed of the polymer particle having the long chain alkyl group present on the surface is provided. The spacer is produced by a method for introducing the long chain alkyl group to the polymer particle by allowing the polymer particle having a functional group on the surface to react with a long chain alkyl compound having a functional group reactive with the functional group. The long chain alkyl group preferably has  $\geq 6C$ . As the long chain alkyl compound, a long chain alkyl carboxylic acid, a long chain alkyl alcohol, a long chain alkyl sulfonic acid, a long chain alkyl amine or the like is exemplified. Since the liquid crystal molecules are perpendicularly oriented on system to the layer composed of the long chain alkyl group on the surface of the polymer particle when the polymer particle is used for the spacer for liquid crystal panel, the turbulence of orientation of the liquid crystal molecules is suppressed.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3655945

[Date of registration] 11.03.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



55/607JP01(4452.F1449-  
引用文献 4 F1451)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-328018

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
G02F 1/1339			G02F 1/1339	

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全8頁)

(21) 出願番号 特願平7-153957

(22) 出願日 平成7年(1995)5月26日

(71) 出願人 392007566

ナトコベイント株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号

(72) 発明者 白石 武士

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ  
トコベイント株式会社研究所内

(72) 発明者 酒井 雅仁

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ  
トコベイント株式会社研究所内

(72) 発明者 大野 奈美子

愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ  
トコベイント株式会社研究所内

(74) 代理人 弁理士 宇佐見 忠男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶パネル用スペーサーおよび該スペーサーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は液晶パネル用スペーサーの周りの液晶分子の配向を規制して光り抜け現象を改善することを目的とする。

【構成】 表面に長鎖アルキル基が存在する重合体粒子を液晶パネル用スペーサーとして使用し、該長鎖アルキル基の層によってスペーサーの周りの液晶分子の配向を規制する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】表面に長鎖アルキル基が存在する重合体粒子からなることを特徴とする液晶パネル用スペーサー

【請求項 2】該長鎖アルキル基は重合体粒子表面にグラフト重合されたグラフト重合体鎖に結合されている請求項 1 に記載の液晶パネル用スペーサー

【請求項 3】該長鎖アルキル基は炭素数が 6 以上である請求項 1 または 2 に記載の液晶パネル用スペーサー

【請求項 4】表面に官能基を有する重合体粒子に該官能基と反応可能な官能基を有する長鎖アルキル化合物を反応させて該重合体粒子に長鎖アルキル基導入することを特徴とする液晶パネル用スペーサーの製造方法

【請求項 5】上記官能基は重合体粒子表面にグラフト重合されたグラフト重合体鎖に存在している請求項 4 に記載の液晶パネル用スペーサーの製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶パネル用スペーサーおよび該スペーサーの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】液晶パネルは内側に透明導電膜層を形成した一対のガラス基板間に液晶層を挟持せしめたものであり、該一対のガラス基板間に所定の間隙を確保するために液晶スペーサーが介在せしめられる。上記スペーサーとしてはガラスビーズ、シリカビーズ等の無機質ビーズ、ポリスチレンビーズ等の有機合成樹脂ビーズ等が使用されているが、ガラス基板との密着性を高めるために該ビーズ表面に低融点合成樹脂やワックス等が物理的に付着せられるかあるいは化学的に結合せられる（特開昭 63-94224 号）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来のスペーサーにあっては電圧、振動、衝撃等の生産工程上、あるいは使用時に外力を受けその周りの液晶分子に配向乱れが発生し、そのためにスペーサー周りに光り抜けが発生し、パネルのリングむら、白すじ、表示のコントラスト低下が生じると言う問題点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記従来の課題を解決するための手段として、表面に長鎖アルキル基が存在する重合体粒子からなる液晶パネル用スペーサーを提供するものであり、該スペーサーは表面に官能基を有する重合体粒子に該官能基と反応可能な官能基を有する長鎖アルキル化合物を反応させて該重合体粒子に長鎖アルキル基導入する方法によって製造される。

【0005】【重合体粒子】本発明の液晶パネル用スペーサーである重合体粒子は通常下記の二つの方法で製造される。

## 1. 析出重合法

重合可能なビニル基を有する化合物（以下単にビニル単

量体と言う）を、該ビニル単量体は溶解し、該ビニル単量体にもとづく重合体は溶解しないような溶媒中で重合せしめ、生成する重合体を粒子状に析出せしめる方法。

## 2. シード重合法

上記析出重合法によって製造した重合体粒子をシード粒子として、該シード粒子をビニル単量体によって膨潤させ、該シード粒子中において該ビニル単量体を重合せしめて粒子状の重合体を得る方法。

【0006】上記析出重合法によって得られる重合体粒子あるいは上記シード重合法に使用される重合体粒子および／または上記シード重合法によって得られる重合体粒子は耐熱性、耐溶剤性等の点からみて架橋されていることが望ましい。析出重合法によって架橋重合体粒子を得るには、ビニル単量体の一部としてジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラアリロキシエタン等の多価ビニル化合物を使用する方法および／または  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルビス（トリメトキシ）メチルシラン、11-メタクリロキシウンデカメチレントリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、4-ビニルテトラメチレントリメトキシシラン、8-ビニルオクタメチレントリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、ビニルトリアセトキシシラン、p-トリメトキシシリルスチレン、p-トリエトキシシリルスチレン、p-トリメトキシシリル- $\alpha$ -メチルスチレン、p-トリエトキシシリル- $\alpha$ -メチルスチレン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- $\beta$ （N-ビニルベンジルアミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピル）トリメトキシシラン・塩酸塩等のような加水分解性シリル基を有するビニル単量体を使用して重合後に加水分解によってシロキサン結合による架橋を生成する方法が適用される。上記析出重合法においては、析出した重合体粒子相互の会合を防止するためにヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセートブチレート等のセルロース誘導体が分散剤として使用されてもよい。

【0007】シード重合法によって架橋重合体粒子を得るには、シード粒子として上記析出重合法によって得られた架橋重合体粒子を用いる方法および／またはシード粒子を膨潤せしめるビニル単量体の一部として上記多価ビニル化合物および／または上記加水分解性シリル基を有するビニル単量体を使用して重合後に加水分解によってシロキサン結合による架橋を生成する方法が適用される。

【0008】上記析出重合法および／またはシード重合

法におけるビニル単量体の重合に使用される重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサナート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシドおよびジクミルパーオキシド等の過酸化物系重合開始剤、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスメチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-2-シクロプロピルプロピオニトリル、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサノ-1-カルボニトリル、2-フェニラゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-N,N'-ジメチレンイソブチラミジン等アゾ系重合開始剤等の主として油性重合開始剤が使用される。

【0009】〔表面に官能基を有する重合体粒子〕本発明では上記重合体粒子の表面に官能基を導入し、該官能基と反応可能な官能基を有する長鎖アルキル化合物を該重合体粒子に反応させて該重合体粒子に長鎖アルキル基を導入する。本発明において表面に官能基を有する重合体粒子とは以下の二つの方法によって製造される。

1. 析出重合法またはシード重合法によって重合体粒子を製造する場合に、官能基を有するビニル単量体、または官能基を有するビニル単量体と他のビニル単量体との混合単量体を使用する方法。

2. 重合体粒子として表面に重合可能なビニル基を有するものを使用し、該ビニル基を基点として官能基を有するビニル単量体、または官能基を有するビニル単量体と他のビニル単量体との混合単量体を用いてグラフト重合して官能基を有するグラフト重合体鎖を生成する方法。

【0010】上記二つの方法において使用される官能基を有するビニル単量体Aとしては、例えばカルボキシ基、水酸基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、スルホン基、メルカプト基、イソシアナート基等の官能基、あるいは加水分解、付加、縮合、開環等の手段によって上記官能基を生成するような官能基を有するビニル単量体があり、このようなビニル単量体としては、例えばアクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、メタクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレートアルキレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレ

ート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールメタクリレートアルキレート、N-ビニルホルムアミド(NVF)、N-ビニルアセトアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、グリシジルメタクリレート、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、P-スルホン酸スチレン、2-(アクリロイルアミノ)-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリロイルイソシアナート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、アリルアルコール、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、アリルグリシジルエーテル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート等が例示される。

【0011】更に上記二つの方法において使用される他のビニル単量体Bは、上記官能基を有するビニル単量体Aと共重合可能なビニル単量体であり、このようなビニル単量体Bとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソアミルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、 $\beta$ -（パーフロロオクチル）エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、セチルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2,2,2-トリフロロエチルメタクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピルメタクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチルメタクリレート、 $\beta$ -（パーフロロオクチル）エチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*iso*-ブチルビニルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、エチレン、プロピレン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン等が例示さ

れる。上記ビニル単量体Aおよびビニル単量体Bは二種類以上使用されてもよい。

【0012】前記したように本発明の望ましい重合体粒子には架橋重合体粒子があるが、該架橋重合体粒子を製造するには上記ビニル単量体Bの一部として多価ビニル化合物や加水分解性シリル基を有するビニル単量体を使用することは前記した通りである。上記表面に官能基を有する重合体粒子の重合に際しては重合開始剤が使用されるが、上記重合開始剤としては上記析出重合法および/またはシード重合法におけるビニル単量体の重合に使用されたと同一の開始剤が用いられる。

【0013】〔表面に重合可能なビニル基を有する重合体粒子〕上記方法2において、表面に重合可能なビニル基を有する重合体粒子を製造するには、上記方法1において製造された表面に官能基を有する重合体粒子に、更に該官能基と反応可能な官能基を有するビニル単量体を反応させることによって重合可能なビニル基を導入する。このような官能基を有するビニル単量体としては、例えばアクリロイルイソシアナート、メタクリロイルイソシアナート、アクリルイソシアナート、m-イソプロペニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアナート、メタクリロイルクロリド、ビニルベンジルクロリド、ビニルベンジルブロマイド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、グリシジルメタクリレート等が例示される。上記ビニル単量体は二種類以上使用されてもよく、そして上記ビニル基導入反応はメチルエチルケトン、メチルイソブチルメトン、シクロヘキサノンのような上記ビニル単量体が可溶で、上記重合体粒子が分散可能な有機溶媒中で、所望なれば酸触媒またはアルカリ触媒を使用して行なわれる。

【0014】〔表面にグラフト重合体鎖を有する重合体粒子〕表面にグラフト重合体鎖を有する重合体粒子を製造するには、上記表面に重合可能なビニル基を有する重合体粒子の該ビニル基を基点として上記ビニル単量体Aまたは上記ビニル単量体Aと上記ビニル単量体Bとの混合単量体をグラフト重合せしめる。上記ビニル単量体Aまたは上記ビニル単量体Bは二種類以上使用されてもよい。上記グラフト重合は通常メタノール、エタノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族系溶剤、セロソルブアセテート、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、

n-ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤等の有機溶剤の存在下において重合体粒子の製造に用いたと同様な重合開始剤を使用して行なわれる。上記のようにして重合体粒子表面には官能基を有するグラフト重合体鎖が形成されるが、本発明においては上記グラフト重合体鎖の官能基に更に該官能基と反応可能な官能基を有するビニル単量体を反応せしめてビニル基を導入し、該ビニル基を基点として更に上記ビニル単量体Aまたは上記ビニル単量体Aと上記ビニル単量体Bとの混合単量体をグラフト重合して官能基を有する二次グラフト重合体鎖を形成してもよく、更に同様な手段で三次以上のグラフト重合体鎖を形成してもよい。上記グラフト重合体鎖、二次以上のグラフト重合体鎖のガラス転移点は望ましくは80℃以下とする。

【0015】〔長鎖アルキル基の導入〕上記のようにして製造した表面に官能基を有する重合体粒子に該官能基と反応可能な官能基を有する長鎖アルキル化合物を反応せしめて長鎖アルキル基を導入する。上記長鎖アルキル化合物としては、例えば長鎖アルキルカルボン酸、長鎖アルキルアルコール、長鎖アルキルスルホン酸、長鎖アルキルアミン、長鎖アルキルメトキシシラン、長鎖アルキルクロライド、長鎖アルキルブロマイド、長鎖アルキルグリシジル、あるいは上記長鎖アルキルカルボン酸、長鎖アルキルスルホン酸等の塩等が例示される。上記長鎖アルキル基は炭素数6以上のものが望ましい。上記長鎖アルキル基導入反応はメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族系溶剤等の有機溶剤の存在下で所望なれば酸触媒またはアルカリ触媒を使用して行なわれる。

【0016】

【作用】本発明の重合体粒子は表面に長鎖アルキル基からなる層を有する。このような重合体粒子を液晶パネル用スペーサーとして使用すると、該重合体粒子表面の長鎖アルキル基からなる層に対して液晶分子が垂直に規則正しく配列するため、液晶スペーサー近傍の液晶分子の配向乱れが抑制される。また該重合体粒子表面のグラフト重合体鎖が存在すると液晶パネルに対するスペーサーの密着性が向上する。このような密着性は該グラフト重合体鎖のガラス転移点が80℃以下、望ましくは60℃以下、更に望ましくは40℃以下の時大巾に向上する。更に該重合体粒子表面に二次以上のグラフト重合体鎖が存在すると、該重合体粒子を被覆するグラフト重合体鎖の層の厚みが大きくなって上記密着性がより向上する。

【0017】

【実施例】

〔実施例1〕（表面に-Si-OHを有する重合体粒子Aの製造）

分子量1.0×10<sup>5</sup>のヒドロキシプロピルセルロース

30 gをエチルアルコール250 gに溶解して反応器に仕込み、更にスチレン単量体8 g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4 g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1 gを該反応器に仕込み、65℃、10時間、窒素気流下で析出重合させることによって平均粒径5.8  $\mu$ m、標準偏差1.5%の均一な粒径有する重合体粒子を得た。上記重合体粒子を分離洗浄後、酸あるいはアルカリ処理することによって重合体粒子内部ではSi-O-Siのシロキサン結合の架橋、重合体粒子表面ではシラノール基(Si-OH)が存在する架橋重合体粒子Aが製造された。

【0018】〔実施例2〕(表面に-OH基を有する重合体粒子Bの製造)

n-ブチルパーオキサイド2 gをラウリル硫酸ソーダ0.15 gを溶解した水20 g中に油滴径が0.5  $\mu$ m以下になるように乳化微分散せしめた。上記重合開始剤分散液を5重量%のポリスチレン粒子(粒径1.2  $\mu$ m)の水分散液40 g中に投入し、30℃、12時間にわたりゆっくり攪拌することによって該重合開始剤の油滴をポリスチレン粒子に吸収させてシード粒子分散液とした。次いでスチレン45 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート15 g、およびジビニルベンゼン10 gの混合単量体をラウリル硫酸ソーダ2.85 gを溶解した水350 g中に乳化微分散し、該混合単量体分散液に上記シード粒子分散液を添加混合し、該シード粒子に該混合単量体を吸収させた。その後上記分散液にポリビニルアルコール10重量%水溶液100 gを添加し、80℃に昇温して該シード粒子に吸収されている該混合単量体を重合させた。昇温してから6時間後に上記混合単量体は消滅し、平均粒径7  $\mu$ m、標準偏差4.5%の表面に-OH基を有する均一真球な重合体粒子Bが得られた。

【0019】〔実施例3〕(表面に-COOH基を有する重合体粒子Cの製造)

分子量 $4 \times 10^5$ のヒドロキシプロピルセルロース50 gをメチルアルコール300 gに溶解して反応器に仕込み、更にスチレン10 g、ジビニルベンゼン5 g、メタクリル酸2 g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2 gを該反応器に仕込み、60℃、8時間、窒素気流下で析出重合させることによって、表面に-COOH基を有する平均粒径6.25  $\mu$ m、標準偏差3%の均一真球な重合体粒子Cが得られた。

【0020】〔実施例4〕(表面にエポキシ基を有する重合体粒子Dの製造)

プロピオン酸エチル200 gを反応器に仕込み、更にグリシジルメタクリレート85.7 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート9.7 g、エチレングリコールジメ

タクリレート4.6 g、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.15 gを該反応器に仕込み、50℃、16時間、窒素気流下で析出重合させることによって、表面にエポキシ基を有する平均粒径4.9  $\mu$ m、標準偏差5.0%の真球な重合体粒子Dが得られた。

【0021】〔実施例5〕(表面にアミノ基を有する重合体粒子Eの製造)

実施例4によって製造した表面にエポキシ基を有する重合体粒子D10 gに対し、トルエン30 g、ヘキサメチレンジアミン10 gを反応器に仕込み、80~90℃で3時間反応させることによって表面にアミノ基を有する重合体粒子Eが得られた。

【0022】〔実施例6〕(表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子F, G, H, Iの製造)

実施例1~3および5によって製造した表面にシラノール基、-OH基、-COOH基およびアミノ基等の活性水素を有する重合体粒子A, B, C, E各々10 gに対し、メチルエチルケトン20 g、メタクリロイルイソシアナート3 gを一括仕込み室温で30分反応させることによって表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子F, G, H, Iが得られた。

【0023】〔実施例7〕(表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子Jの製造)

実施例4によって製造した表面にエポキシ基を有する重合体粒子D10 gに対し、シクロヘキサノン100 g、メタクリル酸5 g、ヒドロキノン0.5 gとを反応器に仕込み、還流下で4時間反応させることによって表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子Jが得られた。

【0024】〔実施例8〕(表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子K, Lの製造)

実施例2, 5によって製造した表面に-OH基、アミノ基を有する重合体粒子B, E各々10 gに対し、テトラヒドロフラン20 g、メタクリロイルクロリド5 gとを反応器に仕込み、室温で3時間反応させることによって表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子K, Lが得られた。

【0025】〔実施例9〕(官能基を有するグラフト重合体鎖の形成)

実施例6~8によって製造した表面に重合性ビニル基を有する重合体粒子F, G, H, I, J, K, Lの各1 gをメチルエチルケトン20 gに分散せしめ、ベンゾイルパーオキサイド0.1 gと表1に示すビニル単量体Aおよびビニル単量体Bを添加し80℃で1時間加熱して該重合体粒子表面に官能基を有するグラフト重合体鎖を形成した。

【表1】

試料名	重合体粒子	ビニル単量体A		ビニル単量体B	
F-1	F	メタクリル酸	5 g	メチルメタクリレート	15 g
G-1	G	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	7 g	メチルメタクリレート	13 g
H-1	H	N-ビニルアセトアミド	10 g	PE-350 (日本油脂製)	20 g
I-1	I	グリシジルメタクリレート	10 g	PE-350 (日本油脂製)	10 g
J-1	J	アクリルアミド	5 g	PE-350 (日本油脂製)	15 g
K-1	K	$\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5 g	PE-350 (日本油脂製)	15 g
L-1	L	パラスルホン酸ステレン	10 g	メチルメタクリレート	10 g

上記反応液から表面に官能基を有するグラフト重合体鎖を形成した重合体粒子F-1, G-1, H-1, I-1, J-1, K-1, L-1を分離した。各重合体粒子表面に存在する官能基は表2の通りである。

【表2】

重合体粒子	官能基
F-1	カルボキシル基
G-1	水酸基
H-1	アセトアミド基
I-1	エポキシ基
J-1	アミド基
K-1	トリメトキシシラン基
L-1	スルホン酸基

各重合体粒子F-1, G-1, H-1, I-1, J-1, K-1, L-1をSEM観察した結果、重合体粒子F, G, H, I, J, K, Lからの粒子径からの増加は0.03  $\mu$ mであった。

【0026】【実施例10】（重合体粒子表面にアミノ基を有するグラフト重合体鎖の形成）

実施例9によって製造した表面にアセトアミド基を有するグラフト重合体鎖を有する重合体粒子H-1 10 gに対し、メタノール30 g、水酸化ナトリウム3 gを反応器に仕込み、還流温度下で6時間反応させることによって表面にアミノ基を有する重合体粒子H-2が得られた。

【0027】【実施例11】（重合体粒子表面にシラノール基を有するグラフト重合体鎖の形成）

実施例9によって製造した表面にトリメトキシシラン基を有するグラフト重合体鎖を有する重合体粒子K-1 10 gに対し、メタノール30 g、水酸化ナトリウム3 gを反応器に仕込み、還流温度下で2時間反応させることによって表面にシラノール基を有する重合体粒子K-2が得られた。

【0028】【実施例12】（重合体粒子表面に長鎖アルキル基の導入）

実施例9～10によって製造した表面にカルボキシル

基、アミド基、スルホン酸基、アミノ基を有するグラフト重合体鎖を形成した重合体粒子F-1, J-1, L-1, H-2の夫々10 gに対し、シクロヘキサノン20 g、長鎖アルキル（C<sub>12</sub>あるいはC<sub>13</sub>）グリシジル3 gを反応器に仕込み、還流温度下で5時間反応させることによって表面に長鎖アルキル基を導入した重合体粒子M, N, O, Pが得られた。

【0029】【実施例13】（重合体粒子表面に長鎖アルキル基の導入）

実施例9によって製造した表面にエポキシ基を有するグラフト重合体鎖を形成した重合体粒子I-1の10 gに対し、シクロヘキサノン20 g、パルミチン酸5 gを反応器に仕込み、還流温度下で5時間反応させることによって表面に長鎖アルキル基を導入した重合体粒子Qが得られた。

【0030】【実施例14】（重合体粒子表面に長鎖アルキル基の導入）

実施例9～11によって製造した表面にカルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、シラノール基、アミノ基を有するグラフト重合体鎖を形成した重合体粒子F-1, G-1, L-1, K-2, H-2の夫々10 gに対し、トルエン30 g、ステアリルハライド5 g、トリエチルアミン1 gを反応器に仕込み、還流温度下で6時間反応させることによって表面に長鎖アルキル基を導入した重合体粒子R, S, T, U, Vが得られた。

【0031】【実施例15】（二次、三次・・・グラフト重合体側鎖の導入）

実施例9～11によって製造した表面に官能基を有するグラフト重合体鎖を形成した重合体粒子F-1, G-1, H-1, I-1, J-1, K-1, L-1, H-2, K-2はそのまゝ長鎖アルキルハライドあるいは長鎖アルキルカルボン酸等と反応させて表面に長鎖アルキル基を導入してもよいが、必要ならば更に実施例6～8と同様な手法によってグラフト重合体鎖に重合性ビニル基を導入した後、実施例9～11と同様な手法によって一次グラフト重合体側鎖と同様な官能基を有する二次グラフト重合体側鎖を導入出来る。このようにして二次グラフト重合体側鎖を導入後、SEM観察により各重合体粒子の粒子径増加は0.3  $\mu$ mであった。同様にして三

11

次、四次・・・グラフト重合体側鎖を導入出来る。このようにして表面に二次、三次、四次・・・グラフト重合体側鎖を形成した重合体粒子は実施例 12～14 と同様な手法で長鎖アルキル基を導入することが出来る。

【0032】〔評価〕表面に長鎖アルキル基の導入した重合体粒子の光り抜けの評価を行なった。

#### 評価方法

##### 1. 基板

ITO/ポリイミド配向膜を表面に形成し、ラビング処理を施した基板 (90×100mm, EHC社製) を使用した。 10

##### 2. スペーサー散布

上記基板にスペーサーとしての重合体粒子M～V、F-1～K-2をスプレーガンにより 3 kg/cm<sup>2</sup> 圧で散布個数 150～180 個/mm<sup>2</sup> になるように散布し、150℃、30 分の加熱処理によって固着した。

##### 3. 液晶

ZLI-2420 (S080) : Δn0. 141、粘度 17mm<sup>2</sup>/sec、ピッチ 12 μm、Tn-i = 85℃ (メルク社製) を使用した。 20

##### 4. 直流電圧発生装置

R-8340A (アドバンテスト社製) を使用した。評価結果を表 3 に示す。

【表 3】

12

	重合体粒子	光り抜け評価*	
		DC印加前	DC印加後
長鎖アルキル基導入後	M	2	2
	N	2	2
	O	2	2
	P	2	2
	Q	1.5	1.5
	R	1	1
	S	1	1
	T	1.5	1.5
	U	1	1
	V	1.5	1.5
長鎖アルキル基導入前	F-1	3	6
	G-1	2	5
	H-2	4	6
	I-1	2	4
	J-1	2	5
	K-1	2	4
	K-2	3	6
	L-1	5	6

\*光り抜けランク 1～6 の基準

1: 未発生 2: 一部発生 3: 粒子周り 1/3 発生  
4: 粒子周り半分以上発生 5: 粒子周り全てから発生  
6: 大発生

30 【0033】上記評価結果より表面に長鎖アルキル基の導入していない重合体粒子 F-1, G-1, I-1, J-1, L-1, K-2, H-2 の DC 印加後の光り抜け評価のランキングは 4～6 であるのに対して長鎖アルキル基を導入した M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V の DC 印加後の光り抜け評価のランキングは 1～2 であり、長鎖アルキル基の導入により DC 印加前後で評価値に差がなく光り抜け現象が大巾に改善された。

【0034】

40 【発明の効果】本発明においては、スペーサー表面の長鎖アルキル基の層に対して液晶分子が垂直に規則正しく配列するために、液晶パネル用スペーサーの周りに液晶分子の配向が規制されて光り抜け現象が改善され、もって液晶パネルのコントラスト比が向上出来る。

フロントページの続き

(72) 発明者 土井 道雄

愛知県名古屋市中区瑞穂区二野町 8 番 3 号 ナ  
トコペイント株式会社研究所内

(72) 発明者 山門 祥彦

愛知県名古屋市中区瑞穂区二野町 8 番 3 号 ナ  
トコペイント株式会社研究所内



(72) 発明者 畑 宏則  
愛知県名古屋市長区瑞穂区二野町 8 番 3 号 ナ  
トコペイント株式会社研究所内